



日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月29日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-250453

[ST.10/C]:

[JP2002-250453]

出 願 人

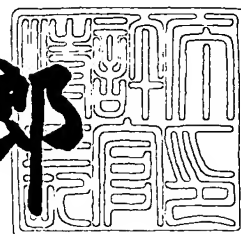
Applicant(s):

コニカ株式会社

2003年 5月23日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3038446



【書類名】 特許願

【整理番号】 DKY00661

【提出日】 平成14年 8月29日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09K 11/08
H01J 11/02

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

【氏名】 星野 秀樹

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

【氏名】 伊藤 聡

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

【氏名】 古澤 直子

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

【氏名】 岡田 尚大

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100090033

【弁理士】

【氏名又は名称】 荒船 博司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 027188

【納付金額】 21,000円



【提出物件の目録】

【物件名】	明細書	1
【物件名】	図面	1
【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ケイ酸亜鉛系蛍光体、ケイ酸亜鉛系蛍光体の製造方法及びプラズマディスプレイパネル

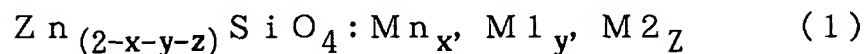
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 マンガンと少なくとも一種類のアルカリ土類金属元素とが付活されたケイ酸亜鉛系蛍光体であって、

平均粒径が $0.01 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であることを特徴とするケイ酸亜鉛系蛍光体

【請求項 2】 請求項 1 に記載のケイ酸亜鉛系蛍光体において、

下記式 (1) で表されることを特徴とするケイ酸亜鉛系蛍光体。



但し、前記式 (1) において、M1 及び M2 はアルカリ土類金属であり、

$0 < X \leq 0.3$ 、 $0 < Y \leq 0.2$ 、 $0 \leq Z \leq 0.2$ である。

【請求項 3】 請求項 2 に記載のケイ酸亜鉛系蛍光体において、

前記式 (1) において、M1 はマグネシウムであり、 $Z = 0$ であることを特徴とするケイ酸亜鉛系蛍光体。

【請求項 4】 液体にケイ素系材料を分散又は溶解させてなるケイ素系液状物と、亜鉛化合物及びマンガン化合物並びに少なくとも一種類のアルカリ土類金属化合物を含む溶液とを混合して、前駆体を構成する前駆体形成工程と、

得られた前駆体を焼成してマンガンと少なくとも一種類のアルカリ土類金属とが付活された平均粒径が $0.01 \sim 1.0 \mu\text{m}$ のケイ酸亜鉛系蛍光体を得る焼成工程とを含むことを特徴とするケイ酸亜鉛系蛍光体の製造方法。

【請求項 5】 所定間隔をあけて対向配置された 2 つの基板と、基板間に設けられて基板間の空間を複数に区画する隔壁と、前記隔壁と基板とに囲まれて形成された放電セルとを備えるプラズマディスプレイにおいて、

前記放電セルの内側には、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の蛍光体を含む蛍光体層が設けられていることを特徴とするプラズマディスプレイパネル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ケイ酸亜鉛系蛍光体に関するものであり、さらにはケイ酸亜鉛系蛍光体の製造方法及びケイ酸亜鉛系蛍光体を含む蛍光体層を備えたプラズマディスプレイパネルに関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、プラズマディスプレイパネル（以下、PDPという）は画面の大型化及び薄型化が可能なことから、陰極線管（CRT）に代わり得るフラットパネルディスプレイとして注目されている。PDPは、電極を備えた2枚のガラス基板と、基板間に設けられた隔壁によって形成される多数の微小放電空間（以下、セルという）とを有している。セルの内側には蛍光体層が設けられ、Xe、Ne等を主成分とする放電ガスが封入され、基板上に規則正しく配置されている。電極間に電圧を印加してセルを選択的に放電させると、放電ガスに起因する紫外線が発生し、これにより蛍光体が励起されて可視光を発光する。

【0003】

現在、PDP用の蛍光体として主に使用されているものに、 $(Y, Gd)BO_3:Eu$ （赤）、 $Zn_2SiO_4:Mn$ （緑）、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ （青）等がある。これらの蛍光体は、一般に、固相法により製造され、平均粒径が2～10 μm 程度となっている。固相法とは、蛍光体母体を構成する元素を含む化合物とEu、Mnなどの付活剤元素を含む化合物を所定量混合し、所定の温度で焼成して固相間反応により蛍光体を得る方法である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、PDP等のディスプレイでは、輝度向上や滑らかな動画表示等が求められている。そこで、輝度を高めるために、蛍光体の発光強度を向上することが考えられる。特に、緑色蛍光体は視感度が高く、白色輝度を向上させるためには、緑色蛍光体の発光強度を高めることが重要である。一方、滑らかな動画表示のためには、極めて短い単位時間ごとに次々と情報を表示しなければならず、残光時間の短い蛍光体が求められる。

しかしながら、上記で挙げた $Zn_2SiO_4:Mn$ (緑) 等のマンガンを付活したケイ酸亜鉛蛍光体は、残光時間が長く、次の新たな情報を表示したときに、残像や画像のちらつき等を生じる恐れがあった。このため、 $Zn_2SiO_4:Mn$ 等のマンガンを付活したケイ酸亜鉛蛍光体については、発光強度の向上とともに残光時間の短縮化が求められている。

【0005】

そこで、 $Zn_2SiO_4:Mn$ 等を高純度に製造することにより、発光強度の向上とともに残光時間を短縮できる。しかし、従来の固相法では、固相間反応であり、反応しない余剰の不純物や反応によって生じる副塩等が残留し、化学量論的に高純度な蛍光体を得ることが難しかった。

また、無機蛍光体では一般に付活剤の量を変化させることにより、発光強度や残光時間等をコントロールすることができるが、固相法では、付活剤の量を厳密にコントロールするのは困難であった。さらに、発光強度と残光時間はトレードオフの関係にあることが多く、付活剤の量によっては残光時間が短くなっても、代わりに発光強度が低下する場合があった。

本発明の課題は、発光強度が大きく、且つ、残光時間の短いケイ酸亜鉛系蛍光体と、このようなケイ酸亜鉛系蛍光体の製造方法及びケイ酸亜鉛系蛍光体を用いたプラズマディスプレイパネルを提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、請求項1に記載の発明は、マンガンと少なくとも一種類のアルカリ土類金属元素とが付活されたケイ酸亜鉛系蛍光体であって、平均粒径が $1.0 \sim 0.01 \mu m$ であることを特徴とする。

【0007】

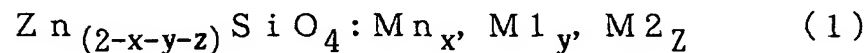
請求項1に記載の発明によれば、マンガンと共に少なくとも一種類のアルカリ土類金属元素をケイ酸亜鉛系蛍光体に付活させることにより、ケイ酸亜鉛系蛍光体の発光強度を向上し、且つ、残光時間を短くすることができる。

さらに、蛍光体を励起する紫外線等の励起線は、蛍光体粒子の表層部分までしか進入しない。このため、平均粒径を $1.0 \sim 0.01 \mu m$ にすることにより、

従来の平均粒径が $2 \sim 10 \mu\text{m}$ のものと比べると、蛍光体粒子の体積に対して、励起線が進入する部分の体積の割合が増加し、効率よく励起線を受光して発光することができ、発光強度を向上することができる。

【0008】

請求項2に記載の発明は、請求項1に記載のケイ酸亜鉛系蛍光体において、下記式(1)で表されることを特徴とする。



但し、前記式(1)において、M1及びM2はアルカリ土類金属であり、 $0 < X \leq 0.3$ 、 $0 < Y \leq 0.2$ 、 $0 \leq Z \leq 0.2$ であり、 $0 < X + Y + Z < 2$ である。

【0009】

請求項2に記載の発明によれば、発光強度の向上、残光時間の短縮化において、マンガンとアルカリ土類金属とを上記の比率でケイ酸亜鉛系蛍光体に付活することがより好ましい。

【0010】

請求項3に記載の発明は、請求項2に記載のケイ酸亜鉛系蛍光体において、前記式(1)において、M1はマグネシウムであり、 $Z = 0$ であることを特徴とする。

【0011】

請求項3に記載の発明によれば、アルカリ土類金属の中で、特にマグネシウムをマンガンと共にケイ酸亜鉛系蛍光体に付活することにより、発光強度、残光特が向上する他、発光色度も良好となる。

【0012】

請求項4に記載の発明のケイ酸亜鉛系蛍光体の製造方法は、液体にケイ素系材料を分散又は溶解させてなるケイ素系液状物と、亜鉛化合物及びマンガン化合物並びに少なくとも一種類のアルカリ土類金属化合物を含む溶液とを混合して、前駆体を構成する前駆体形成工程と、得られた前駆体を焼成して平均粒径が $1.0 \sim 0.01 \mu\text{m}$ のマンガンと少なくとも一種類のアルカリ土類金属とが付活されたケイ酸亜鉛系蛍光体を得る焼成工程とを含むことを特徴とする。

【 0 0 1 3 】

請求項 4 に記載の発明によれば、ケイ酸亜鉛系蛍光体の前駆体は、ケイ素系液状物と、亜鉛化合物及びマンガン化合物並びに少なくとも一種類のアルカリ土類金属化合物を含む溶液を混合することにより前駆体を形成するので、亜鉛、マンガン、少なくとも一種類のアルカリ土類金属元素の組成の比率をコントロールするのが容易である。このため、ケイ酸亜鉛系蛍光体において、亜鉛、マンガン、アルカリ金属の組成比を、発光強度が高く、残光時間が短くなる適切な値とすることができる。

また、従来の固相間反応を行う固相合成法とは異なり、反応効率が高くなるので、余剰の不純物や副塩等が生じず、化学量論的に高純度な前駆体を形成することができる。さらに、 $1.0\ \mu\text{m} \sim 0.01\ \mu\text{m}$ の微粒の蛍光体を得る際にも、製造時に粉碎等の処理もないため、発光効率低下の原因となる格子欠陥が蛍光体の結晶中に生じる恐れもない。

【 0 0 1 4 】

請求項 5 に記載の発明は、所定間隔をあけて対向配置された 2 つの基板と、基板間に設けられて基板間の空間を複数に区画する隔壁と、前記隔壁と基板とに囲まれて形成された複数の放電セルとを備えるプラズマディスプレイにおいて、前記複数の放電セルのうち少なくとも一つの放電セルの内側には、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の蛍光体を含む蛍光体層が設けられていることを特徴とする。

【 0 0 1 5 】

請求項 5 に記載の発明によれば、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の蛍光体を含む蛍光体層を有するので、この蛍光体層の発光強度は高く、残光時間の短いものとなる。これにより、プラズマディスプレイパネルの輝度が向上し、動画表示の際にも滑らかに表示することができる。

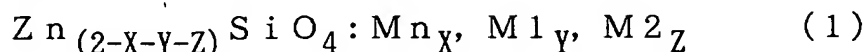
【 0 0 1 6 】

【発明の実施の形態】

以下、図面を参照して本発明に係るケイ酸亜鉛系蛍光体、ケイ酸亜鉛系蛍光体の製造方法、プラズマディスプレイパネル（PDP）の実施の形態を説明する。

【 0 0 1 7 】

本発明のケイ酸亜鉛系蛍光体は、マンガンと少なくとも一種類のアルカリ土類金属とが付活されたものであり、下記式（１）で示すことができる。



但し、前記式（１）において、M1及びM2はアルカリ土類金属であり、
 $0 < X \leq 0.3$ 、 $0 < Y \leq 0.2$ 、 $0 \leq Z \leq 0.2$ であり、 $0 < X + Y + Z < 2$ である。

【 0 0 1 8 】

本発明に係るケイ酸亜鉛系蛍光体は、前記式（１）に示すように、アルカリ土類金属の中から一種類の元素を用いるものとしてもよいし、二種類の元素を用いるものとしてもよい。アルカリ土類金属は、いずれも好ましく使用することができるが、特に、マンガン付活で緑色発光の蛍光体の場合にはマグネシウムを用いることが好ましい。マグネシウムを用いることにより、発光強度が向上し、残光時間を短くすることができるほか、発光色度も良好になる。

【 0 0 1 9 】

本発明において、マンガンの付活量Xは、上記のように、 $0 < X \leq 0.3$ とすると好ましく、 $0.03 < X \leq 0.2$ の範囲とするのがより好ましい。付活量Xが0.3を超えると濃度消光などにより、輝度が低下する等、所望の効果が得られない。

【 0 0 2 0 】

また、M1としてマグネシウムを用いた場合、その付活量Yは、上記の通り、 $0 < Y \leq 0.2$ が好ましく、 $0.003 < Y \leq 0.1$ とするのがより好ましい。

付活量Yが0.2を超えると、マグネシウムを付活しても、発光強度の向上や、残光時間の短縮化という効果が得られなくなる。

【 0 0 2 1 】

また、本発明におけるケイ酸亜鉛系蛍光体の平均粒径は、 $0.01 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは、 $0.01 \sim 0.8 \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であり、最も好ましくは $0.01 \sim 0.3 \mu\text{m}$ である。

【 0 0 2 2 】

ここで示す平均粒径とは、粒子が立方体あるいは八面体のいわゆる、正常晶の場合には、粒子の稜の長さをいう。また、正常晶ではない場合、例えば、球状、棒状あるいは平板状の場合には、粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。

【 0 0 2 3 】

また、本発明のケイ酸亜鉛系蛍光体は、粒径分布の変動係数が 1 0 0 % 以下であることが好ましく、5 0 % 以下であることがさらに好ましく、3 0 % 以下であることが最も好ましい。ここで、粒径分布の変動係数とは、下記式によって定義される値である。

粒径分布の変動係数 (%)

$$= \text{粒子サイズの標準偏差} / \text{粒子サイズの平均値} \times 100$$

【 0 0 2 4 】

次に、本発明に係るケイ酸亜鉛系蛍光体の製造方法を説明する。

本発明のケイ酸亜鉛系蛍光体の製造方法では、液相合成法を利用してケイ酸亜鉛系蛍光体の原料を液相中で混合して前駆体を形成する前駆体形成工程と、得られた前駆体を焼成してケイ酸亜鉛系蛍光体を得る焼成工程とを行う。

なお、前駆体とは製造されるケイ酸亜鉛系蛍光体の中間体化合物であり、上記したように焼成処理により蛍光体となる化合物である。

【 0 0 2 5 】

まず、前駆体形成工程について説明する。本発明でいう液相合成法とは、共沈法、反応晶析法、ゾルゲル法等の液相中での反応方法を称している。

液相合成法では、液相中でケイ酸亜鉛系蛍光体の原料を混合するので、ケイ酸亜鉛系蛍光体を構成する元素を液相中に均一に分散させることが容易である。このため、各構成元素の組成比をコントロールするのも容易であり、ケイ酸亜鉛系蛍光体に、適切な組成比で、マンガンと少なくとも一種類のアルカリ土類金属元素を付活して、発光強度が高く、残光時間が短いケイ酸亜鉛系蛍光体を得ることができる。

また、従来の固相間反応を行う固相合成法とは異なり、液相中で蛍光体を構成する元素間で反応を行うので、余剰の不純物や副塩等が生じず、化学量論的に高

純度な前駆体を形成することができる。さらに、 $1.0\mu\text{m}\sim 0.01\mu\text{m}$ の微粒の蛍光体を得る際にも、製造時に粉碎等の処理もないため、発光強度低下の原因となる格子欠陥がケイ酸亜鉛系蛍光体の結晶中に生じる恐れもない。

【0026】

本発明においては、共沈法、反応晶析法、ゾルゲル法のいずれも好ましく適用できるが、特に、ケイ素又はシリカ等のケイ素化合物を前駆体の母核とし、共沈法により前駆体を形成すると好ましい。このように前駆体を形成することにより、より発光強度に優れ、残光時間の短いケイ酸亜鉛系蛍光体を得ることができる。また、反応晶析法又はゾルゲル法により前駆体を形成する際には、より微粒で粒径分布の狭い蛍光体を得るという観点から、後述する保護コロイド添加の下で行うことが好ましい。

【0027】

まず、共沈法について説明する。共沈法とは、共沈現象を利用して、蛍光体の原料となる元素を含む溶液を混合し、さらに沈殿剤を添加することによって、蛍光体前駆体の母核の周囲に賦活剤となる金属元素等を析出させた状態で、蛍光体前駆体を合成する方法を言う。共沈現象とは、溶液から沈殿を生じさせたとき、その状況では十分な溶解度があり、沈殿しないはずのイオンが沈殿に伴われる現象をいう。蛍光体の製造においては、蛍光体前駆体の母核の周囲に、賦活剤を構成する金属元素などが析出する現象を指す。

以下において、この共沈法を利用して、ケイ素又はシリカ等のケイ素化合物を前駆体の母核としてケイ酸亜鉛系蛍光体を製造する方法をシリカ母核法という。

【0028】

シリカ母核法により前駆体を形成するには、ケイ素系材料を液体に分散させてなるケイ素系液状物と、亜鉛化合物及びマンガン化合物並びに少なくとも一種類のアルカリ土類金属化合物を含む溶液とを混合する。

【0029】

本発明において、ケイ素系液状物は、ケイ酸亜鉛系蛍光体の前駆体の母核となるケイ素材料を液体に分散させたものをいう。ケイ素系材料は、使用する液体に実質的に不溶であることが好ましく、ケイ素（単体）又はケイ素を含む化合物を

いう。ケイ素を含む化合物としては、二酸化ケイ素（シリカ）を特に好ましく使用できる。二酸化ケイ素としては、例えば、気相法シリカ、湿式シリカ、コロイダルシリカ等を用いることができる。コロイダルシリカの場合は、特にアニオン性のものが好ましい。

【 0 0 3 0 】

本発明におけるケイ素系材料の B E T 比表面積は、 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、より好ましくは $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、更に好ましくは $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。

【 0 0 3 1 】

ここで、「B E T 比表面積」とは、B E T 法で測定した比表面積をいう。比表面積とは、単位量の粉体に含まれる粒子の表面積の総和で表される量をいい、この場合、単位質量に含まれるケイ素系材料粒子の表面積の総和を示したものである。

B E T 法は、比表面積を測定するために一般に使用されている方法で、気体の吸着を利用するものであり、粉体粒子表面に予め大きさの知られている分子あるいはイオンを吸着させ、B E T 等温吸着式を適用し、吸着量から表面積を計算する方法である。

【 0 0 3 2 】

本発明におけるケイ素系材料の 1 次粒径または 2 次凝集粒径は、 $1 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以下である。ケイ素系材料の 1 次粒径または 2 次凝集粒径を制御することにより、焼成後のケイ酸亜鉛系蛍光体の平均粒径を所望の大きさとすることができる。

なお、1 次粒径とは、ひとつの結晶子を 1 次粒子としたときのその粒径を指す。また、2 次凝集粒径とは、液体中でケイ素系材料の 1 次粒子同士が凝集することにより形成された 2 次凝集粒子の粒径をいう。

【 0 0 3 3 】

ケイ素系材料を分散させる液体としては、ケイ素系材料を実質的に溶解しなければどのようなものでもよく、水またはアルコール類またはそれらの混合物であることが好ましい。アルコール類としては、ケイ素系材料を分散させるものなら

ばいかなるものであっても良く、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、プロパノール、ブタノール等が挙げられる。これらのうち、比較的ケイ素系材料が分散しやすいエタノールが好ましい。

ここで、「ケイ素系材料を実質的に溶解しない」とは、液体に対するケイ素系材料の溶解度が0.1%以下の範囲を指す。

【0034】

本発明においては、ケイ素系材料の液体中での分散状態や前記二次凝集粒径等をあらかじめ調整し、所望の状態とすることが望ましい。

また、上記したコロイダルシリカを用いる場合には、液体中での粒径及び分散状態があらかじめ調製されているので、適宜、適切なものを使用すればよい。

【0035】

このようにケイ素系液状物をあらかじめ調整するか、コロイダルシリカを用いることにより、液体中のケイ素系材料の分散状態を良好にし、二次凝集粒径等も一定になる。これにより、0.01～1.0 μm の範囲の微粒なケイ酸亜鉛系蛍光体を狭い粒径分布で得ることができる。

【0036】

次に、亜鉛化合物及びマンガン化合物並びに少なくとも一種類のアルカリ土類金属化合物を含む溶液について説明する。

亜鉛化合物、マンガン化合物、アルカリ土類金属化合物は、それぞれ亜鉛、マンガン、アルカリ土類金属を含む化合物であり、焼成することにより上記のケイ素系材料と共にケイ酸亜鉛系蛍光体を構成する元素（亜鉛、マンガン、アルカリ土類金属）を含む化合物である。これらは、例えば、塩化物や硝酸塩等の各種金属化合物であると好ましく、溶媒中で陽イオンの状態で溶解するものであることが好ましい。

【0037】

上記の亜鉛化合物、マンガン化合物、アルカリ土類金属を溶解する溶媒としては、ケイ素系材料を実質的に溶解しなければどのようなものでもよく、水若しくはアルコール類又はそれらの混合物であることが好ましい。アルコール類としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、プロパノール、ブタノール等

が挙げられる。特に、エタノールが好ましい。

【0038】

また、上記の各化合物は、ケイ素系液状物に含まれるケイ素元素の量を1としたときに、溶液中で亜鉛とマンガンとアルカリ土類金属(M1、M2)の比率が、 $2-X-Y-Z:X:Y:Z$ (但し、 $0<X\leq 0.3$ 、 $0<Y\leq 0.2$ 、 $0\leq Z\leq 0.2$)となるように、溶媒に溶解される。

【0039】

このシリカ母核法において、ケイ素系液状物と、亜鉛化合物及びマンガン化合物並びに少なくとも一種類のアルカリ土類金属化合物を所定の比率で含む溶液とを混合する際に、亜鉛、マンガン、アルカリ土類金属のうち少なくともいずれか一つと反応して沈殿物を形成する沈殿剤を含む溶液を混合してもよい。

ここで、沈殿剤を含む溶液とは、以下に示す沈殿剤を水若しくはアルコール類又はそれらの混合物に溶解させたものを指す。アルコール類として、具体的には、メタノール、エタノール、イソプロパノール、プロパノール、ブタノール等が挙げられ、ケイ素系材料を分散させるものならばいかなるものであってもよい。

【0040】

沈殿剤としては、有機酸または水酸化アルカリを好ましく使用できる。有機酸または水酸化アルカリは金属元素と反応し、沈殿物として有機酸塩または水酸化物を形成する。このとき、これらの沈殿物がケイ素系材料の周囲に析出していることが好ましい。

また、使用する沈殿剤の量としては、亜鉛、マンガン、アルカリ土類金属のうち少なくともいずれか一つが有機酸塩または水酸化物等の沈殿物として析出するのに必要な化学量論量の1倍以上が好ましい。

【0041】

有機酸としては、カルボン酸基($-COOH$)を有するものが好ましく、具体的には、シュウ酸、蟻酸、酢酸、酒石酸等が挙げられる。また、加水分解等により、シュウ酸、蟻酸、酢酸、酒石酸等を生じるものであってもよい。

【0042】

水酸化アルカリとしては、水酸基($-OH$)を有するもの、あるいは水と反応

して水酸基を生じたり、加水分解により水酸基を生じたりするものであればいかなるものでもよく、例えば、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、尿素等が挙げられる。この中で、アンモニアが好ましく使用され、特に好ましくはアルカリ金属を含まないアンモニアである。

【 0 0 4 3 】

次に、反応晶析法及びゾルゲル法について説明する。

反応晶析法とは、晶析現象を利用して、ケイ酸亜鉛系蛍光体の前駆体の原料となる元素を含む溶液を混合することによって前駆体を合成する方法をいう。ここで、ケイ酸亜鉛系蛍光体の前駆体の原料となる元素とは、ケイ素、亜鉛、マンガ、ン、アルカリ土類金属等をいう。これらは、例えば、塩化物や硝酸塩等であると好ましく、陽イオンの状態で溶媒に溶解させると好ましい。例えば、ケイ素を含む化合物としては、メタケイ酸ナトリウムを好ましく使用することができる。

【 0 0 4 4 】

なお、晶析現象とは、冷却、蒸発、pH調節、濃縮等による物理的又は化学的な環境の変化、或は化学反応によって混合系の状態に変化を生じる場合等に液相中から固相が析出してくる現象を指す。

本発明における反応晶析法による前駆体の製造方法は、上記の様な晶析現象発生の誘因となりえる物理的、化学的操作による製造方法を意味する。

【 0 0 4 5 】

ゾルゲル法とは、一般に、前駆体の原料となる金属元素を金属アルコキシド若しくは金属錯体又はそれらの有機溶媒溶液に金属単体を加えて作るダブルアルコキシド、金属ハロゲン化物、有機酸の金属塩、金属単体等として必要量混合し、熱的又は化学的に重縮合することによる製造方法をいう。ここで、ケイ酸亜鉛系蛍光体の前駆体の原料となる元素とは、上記と同様に、ケイ素、亜鉛、マンガ、ン、アルカリ土類金属等をいう。例えば、ケイ素を金属アルコキシドとして用いる場合には、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 等を使用することができる。

【 0 0 4 6 】

上記の反応晶析法やゾルゲル法を適用する際の溶媒は反応原料が溶解すれば何を用いてもよいが、過飽和度制御のしやすさの観点から水が好ましい。また、ゾ

ルゲル法の場合、水とエタノール等のアルコール類との混合溶液も好ましい形態である。反応原料の溶媒への添加順序は同時でも異なってもよく、活性によって適切な順序を適宜組み立てることができる。反応原料となる元素は、溶液中でケイ素と亜鉛とマンガンとアルカリ土類金属（M1、M2）の比率が、 $1 : 2 - X - Y - Z : X : Y : Z$ （但し、 $0 < X \leq 0.3$ 、 $0 < Y \leq 0.2$ 、 $0 \leq Z \leq 0.2$ ）となるように、溶媒に溶解される。

【0047】

また、上記の反応晶析法やゾルゲル法等を用いて前駆体を形成する際には、反応温度、添加速度や添加位置、攪拌条件、pH等、諸物性値を調整すると好ましい。平均粒径制御のために保護コロイドや界面活性剤などを添加することも好ましい。原料を添加し終わったら必要に応じて液を濃縮、及び／または熟成することも好ましい態様の1つである。

【0048】

特に、保護コロイドを添加することにより、前駆体粒子の粒径や凝集状態を制御することができ、焼成後の蛍光体粒子の平均粒径を $1.0 \sim 0.01 \mu\text{m}$ の範囲の所望の大きさにすることができるので好ましい。

【0049】

そのような保護コロイドとしては、天然、人工を問わず各種高分子化合物を使用することができるが、特にタンパク質が好ましい。その際、保護コロイドの平均分子量は10,000以上が好ましく、10,000以上300,000以下がより好ましく、10,000以上30,000以下が特に好ましい。

【0050】

タンパク質としては、例えば、ゼラチン、水溶性タンパク質、水溶性糖タンパク質が上げられる。具体的には、アルブミン、卵白アルブミン、カゼイン、大豆タンパク、合成タンパク質、遺伝子工学的に合成されたタンパク質等がある。中でも、ゼラチンを特に好ましく使用できる。

ゼラチンとしては、例えば、石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチンを挙げることができ、これらを併用してもよい。更に、これらのゼラチンの加水分解物、これらのゼラチンの酵素分解物を用いてもよい。

【 0 0 5 1 】

また、前記保護コロイドは、単一の組成である必要はなく、各種バインダーを混合してもよい。具体的には、例えば、上記ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマーを用いることができる。

【 0 0 5 2 】

保護コロイドは、原料溶液の一つ以上に添加することができる。原料溶液の全てに添加してもよい。保護コロイドの存在下で、前駆体を形成することにより、前駆体同士が凝集するのを防ぎ、前駆体を十分小さくすることができる。それにより、焼成後の蛍光体をより微粒子で、粒径分布が狭く、発光特性を良好にするなど、蛍光体の種々の特性を向上することができる。なお、保護コロイドの存在下で反応を行う場合には、前駆体の粒径分布の制御や副塩等の不純物排除に十分配慮することが必要である。

【 0 0 5 3 】

上記の共沈法、反応晶析法、ソルゲル法いずれの液相合成法を利用する場合であっても、前駆体形成工程において、各液を均一に混合することが望ましい。各液の混合方法は特に限定されるものではないが、例えば、攪拌による混合方法は、混合状態等を制御しやすく、低コストであるので好ましい。また、混合方法としてはバッチ式、連続式、外部循環混合等どのような方法でもよい。

各液を均一に混合しながら前駆体を形成することにより、反応時のケイ酸亜鉛系蛍光体を構成する各イオンの分散が極めて良好になり、組成の均一な蛍光体を得ることができる。

【 0 0 5 4 】

前駆体形成工程終了後、脱塩工程を行い、前駆体から副塩などの不純物を取り除くことが好ましい。脱塩工程としては、各種膜分離法、凝集沈降法、電気透析法、イオン交換樹脂を用いた方法、ヌーデル水洗法などを適用することができる。

【 0 0 5 5 】

脱塩工程終了後、濾過、蒸発乾固、遠心分離等の方法で前駆体を回収する。

その後、回収された前駆体について乾燥工程を行うと好ましい。

乾燥温度としては20～300℃の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは90～200℃である。乾燥する方法としては、エバポレーションや、顆粒化しながら乾燥させるスプレードライを挙げることができる。

【0056】

次に、焼成工程について説明する。前駆体の焼成は、いかなる方法で行ってもよく、焼成温度や時間は適宜調整すればよい。例えば、前駆体をアルミナボートに充填し、所定のガス雰囲気中で所定の温度で焼成することで所望の蛍光体を得ることができる。また、緑色蛍光体($Zn_2SiO_4:Mn$ 等)の前駆体を焼成する場合は、不活性雰囲気中で400～1400℃の温度範囲、0.5～40時間の範囲で1回以上焼成することが好ましい。更に必要に応じて、大気雰囲気(もしくは酸素雰囲気)、還元雰囲気を組み合わせてもよい。還元雰囲気を組み合わせる場合には、結晶中からの亜鉛等の金属元素の蒸発を防止するために800℃以下の温度で焼成することが好ましい。還元性雰囲気を得る方法として、前駆体の充填されたボート内に黒鉛の塊を入れる方法、窒素-水素の雰囲気中、あるいは希ガス・水素の雰囲気中で焼成する方法等が挙げられる。これらの雰囲気に水蒸気が含まれていてもよい。

【0057】

前駆体を焼成することにより、前駆体が焼成反応して、ケイ酸亜鉛系蛍光体が形成される。その際、ケイ酸亜鉛系蛍光体内部に SiO_2 の固溶体が形成される。上記の様に、 SiO_2 の固溶体が形成されることも、得られた蛍光体の残光特性についても良好な効果が得られる原因ではないかと推定される。

【0058】

焼成工程終了後、得られたケイ酸塩蛍光体に、分散、水洗、乾燥、篩い分け等の処理を行ってもよい。

【0059】

以下、図1を参照して、本発明に係るプラズマディスプレイパネルを説明する。なお、PDPには、電極の構造及び動作モードから大別すると、直流電圧を印加するDC型と、交流電圧を印加するAC型のものがあるが、図1には、AC型PDPの構成概略の一例を示した。

【 0 0 6 0 】

図 1 に示す P D P 1 は、電極 1 1、2 1 が設けられた 2 枚の基板 1 0、2 0 と、これらの基板 1 0、2 0 の間に設けられた隔壁 3 0 と、この隔壁 3 0 によって所定形状に区画される複数の微少放電空間（以下、放電セルという）3 1 とを有している。図 1 に示した放電セル 3 1 は、いわゆるストライプ型と呼ばれるもので、基板 1 0、2 0 を水平に配置したときに、隔壁 3 0 が所定間隔毎に平行に（すなわち、ストライプ状に）設けられたものである。

【 0 0 6 1 】

各放電セル 3 1 R、3 1 G、3 1 B には赤（R）、緑（G）、青（B）のいずれかに発光する蛍光体から構成された蛍光体層 3 5 R、3 5 G、3 5 B が設けられている。また、各放電セル 3 1 の内側には、放電ガスが封入されており、平面視において前記電極 1 1、2 1 が交差する点が少なくとも一つ設けられている。

本発明に係る P D P 1 は、上記の蛍光体層 3 5 G を、前記した本発明に係る製造方法で製造した緑色発光するケイ酸亜鉛系蛍光体を用いて形成したものである。

【 0 0 6 2 】

以下、P D P 1 の各構成要素について説明する。

まず、2 枚の基板のうち、表示側に配置される前面板 1 0 側の構成について説明する。前面板 1 0 は、放電セル 3 1 から発せられる可視光を透過し、基板上に各種の情報表示を行うもので、P D P 1 の表示画面として機能する。

【 0 0 6 3 】

前面板 1 0 として、ソーダライムガラス（青板ガラス）等の可視光を透過する材料を好ましく使用できる。前面板 1 0 の厚さとしては、1 ～ 8 m m の範囲が好ましく、より好ましくは 2 m m である。

前面板 1 0 には、表示電極 1 1、誘電体層 1 2、保護層 1 3 等が設けられている。

【 0 0 6 4 】

表示電極 1 1 は、前面板 1 0 の背面板 2 0 と対向する面に複数設けられ、規則正しく配置されている。表示電極 1 1 は、透明電極 1 1 a とバス電極 1 1 b とを

備え、幅広の帯状に形成された透明電極 1 1 a 上に、同じく帯状に形成されたバス電極 1 1 b が積層された構造となっている。なお、バス電極 1 1 b の幅は、透明電極 1 1 a よりも狭く形成されている。また、表示電極 1 1 は、平面視において前記した隔壁 3 0 と直交している。

なお、表示電極 1 1 は所定の放電ギャップをあけて対向配置された 2 つで一組となっている。この一組の表示電極 1 1、1 1 間で、プラズマ放電を行うことにより、蛍光体層 3 5 R、3 5 G、3 5 B から可視光を生じさせることができる。

【 0 0 6 5 】

前記透明電極 1 1 a としては、ネサ膜等の透明電極が使用でき、そのシート抵抗は、 $100\ \Omega$ 以下であることが好ましい。透明電極 7 の幅としては、 $10\sim200\ \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

前記バス電極 1 1 b は、抵抗を下げるためのものであり、Cr/Cu/Cr のスパッタリング等により形成できる。バス電極 1 1 b の幅としては、 $5\sim50\ \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

【 0 0 6 6 】

前記誘電体層 1 2 は、前面板 1 0 の表示電極 1 1 が配された表面全体を覆っている。誘電体層 1 2 は、低融点ガラス等の誘電物質から形成することができる。誘電体層 1 2 の厚さとしては、 $20\sim30\ \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

【 0 0 6 7 】

上記の誘電体層 1 2 の表面は保護層 1 3 により全体的に覆われる。保護層 1 3 は、MgO 膜を使用することができる。保護層 1 3 の厚さとしては、 $0.5\sim50\ \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

【 0 0 6 8 】

次に、2 枚の基板 1 0、2 0 のうち、他方である背面板 2 0 側の構成について説明する。

背面板 2 0 には、アドレス電極 2 1、誘電体層 2 2、隔壁 3 0、蛍光体層 3 5 R、3 5 G、3 5 B 等が設けられている。

【 0 0 6 9 】

背面板 2 0 は、前面板 1 0 と同様に、ソーダライムガラス（青板ガラス）等が

使用できる。背面板 2 0 の厚さとしては、1 ～ 8 mm の範囲が好ましく、より好ましくは 2 mm 程度である。

【 0 0 7 0 】

上記のアドレス電極 2 1 は、背面板 2 0 の、前面板 2 0 と対向する面に複数設けられている。アドレス電極 2 1 も、透明電極 1 1 a やバス電極 1 1 b と同様に帯状に形成されている。アドレス電極 2 1 は、平面視において、前記表示電極 1 1 と直交するように、所定間隔毎に複数設けられる。

【 0 0 7 1 】

アドレス電極 2 1 は、A g 厚膜電極等の金属電極を使用することができる。アドレス電極 2 1 の幅は、1 0 0 ～ 2 0 0 μ m の範囲が好ましい。

【 0 0 7 2 】

前記誘電体層 2 2 は、背面板 2 0 のアドレス電極 2 1 が配された表面全体を覆っている。この誘電体層 2 2 は、低融点ガラス等の誘電物質から形成することができる。誘電体層 2 2 の厚さとしては、2 0 ～ 3 0 μ m の範囲が好ましい。

【 0 0 7 3 】

上記の誘電体層 2 2 上に、背面板 2 0 側から前面板 1 0 側に突出するように、前記隔壁 3 0 が設けられる。隔壁 3 0 は長尺に形成され、アドレス電極 2 1 の両側方に設けられ、上記したように平面視においてストライプ状に放電セル 3 1 を形成する。

【 0 0 7 4 】

隔壁 3 0 は、低融点ガラス等の誘電物質から形成することができる。隔壁 3 0 の幅は、1 0 ～ 5 0 0 μ m の範囲が好ましく、1 0 0 μ m 程度がより好ましい。隔壁 3 0 の高さ（厚み）としては、通常、1 0 ～ 1 0 0 μ m の範囲であり、5 0 μ m 程度が好ましい。

【 0 0 7 5 】

放電セル 3 1 には、上述のように各色に発光する蛍光体層 3 5 R、3 5 G、3 5 B のいずれかが規則正しい順序で設けられている。

【 0 0 7 6 】

各蛍光体層 3 5 R、3 5 G、3 5 B のうち、緑色に発光する蛍光体層 3 5 G は

、前記式(1)で示される本発明に係るケイ酸亜鉛系蛍光体から構成すると好ましく、より好ましくは、 $Zn_{(2-x-y)}SiO_4:Mn_xMg_y$ で表される蛍光体である。平均粒径は、上記の通り、 $0.01\sim1.0\mu m$ の範囲が好ましく、 $0.01\sim0.8\mu m$ の範囲がより好ましく、さらに好ましくは $0.01\sim0.3\mu m$ の範囲である。

【0077】

赤色又は青色に発光する蛍光体層35R、35Bを構成する蛍光体については、特に限定されるものではないが、赤色に発光する蛍光体層35Rに用いる蛍光体としては、例えば、組成式が $(Y,Gd)BO_3:Eu$ で示されるものを好ましく使用することができる。また、青色に発光する蛍光体層35Bに用いる蛍光体としては、例えば、組成式が $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ で示されるものを好ましく使用できる。また、これらの蛍光体の平均粒径は $0.1\sim3.0\mu m$ の範囲であることが好ましく、より好ましくは、 $0.1\sim1.0\mu m$ の範囲である。

【0078】

また、上記各蛍光体層35R、35G、35Bの厚さは特に限定されるものではないが、 $5\sim50\mu m$ の範囲が好ましい。

【0079】

蛍光体層35Gの形成に当たっては、上記で製造したケイ酸亜鉛系蛍光体をバインダ、溶剤、分散剤などの混合物に分散し、適度な粘度に調整された蛍光体ペーストを放電セル31に塗布又は充填し、その後乾燥又は焼成することにより隔壁側面30a及び底面30aにケイ酸亜鉛系蛍光体が付着した蛍光体層35Gを形成する。蛍光体ペースト中のケイ酸亜鉛系蛍光体の含有量としては30質量%～60質量%の範囲にするのが好ましい。

【0080】

ケイ酸亜鉛系蛍光体粒子を良好に分散させるのに適したバインダとしては、エチルセルロースあるいはポリエチレンオキサイド(エチレンオキサイドのポリマー)が挙げられ、特に、エトキシ基($-OC_2H_5$)の含有率が49～54%のエチルセルロースを用いるのが好ましい。また、バインダとして感光性樹脂を用いることも可能である。バインダの含有量としては0.15質量%～10質量%の範

囲内が好ましい。なお、隔壁 3 0 間に塗布される蛍光体ペーストの形状を整えるため、バインダの含有量は、ペースト粘度が高くなり過ぎない範囲内で多めに設定するのが好ましい。

【0081】

溶剤としては、水酸基（OH基）を有する有機溶剤を混合したものを用いるのが好ましく、その有機溶剤の具体例としては、ターピネオール（ $C_{10}H_{18}O$ ）、ブチルカルビトールアセテート、ペンタンジオール（2，2，4－トリメチルペンタンジオールモノイソブチレート）、ジペンテン（Dipentene、別名Limonen）、ブチルカルビトール等が挙げられる。これらの有機溶剤を混合した混合溶剤は、上記のバインダを溶解させる溶解性に優れており、蛍光体ペーストの分散性が良好になり好ましい。

【0082】

蛍光体ペースト中の蛍光体粒子の分散安定性を向上させるために、分散剤として、界面活性剤を添加すると好ましい。蛍光体ペースト中の界面活性剤の含有量としては、分散安定性の向上効果あるいは後述する除電効果等を効果的に得る観点から、0.05質量%～0.3質量%が好ましい。

【0083】

界面活性剤の具体例としては、(a)アニオン性界面活性剤、(b)カチオン性界面活性剤、(c)ノニオン性界面活性剤を用いることができ、それぞれ具体的には下記のようなものがある。

(a) アニオン性界面活性剤としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸、エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、ナフタレンスルホン酸ポリカルボン酸高分子等が挙げられる。

(b) カチオン性界面活性剤としては、アルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩、アルキルベタイン、アミノオキサイド等が挙げられる。

(c) ノニオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン誘導体、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン等が挙げられる。

【0084】

更に、蛍光体ペーストに除電物質を添加すると好ましい。上記挙げた界面活性剤は、一般的に蛍光体ペーストの帯電を防止する除電作用も有しており、除電物質に該当するものが多い。但し、蛍光体、バインダ、溶剤の種類によって除電作用も異なるので、色々な種類の界面活性剤について試験を行って、結果の良好なものを選択するのが好ましい。

【 0 0 8 5 】

除電物質としては、界面活性剤の他に、導電性の材料からなる微粒子も挙げることができる。導電性微粒子としては、カーボンプラックをはじめとするカーボン微粉末、グラファイトの微粉末、Al、Fe、Mg、Si、Cu、Sn、Agといった金属の微粉末、並びにこれらの金属酸化物からなる微粉末が挙げられる。このような導電性微粒子の添加量は、蛍光体ペーストに対して0.05～1.0質量%の範囲とするのが好ましい。

【 0 0 8 6 】

蛍光体ペーストに除電物質を添加することによって蛍光体ペーストの帯電により、例えば、パネル中央部のアドレス電極の切れ目における蛍光体層の盛り上がりや、セル内に塗布される蛍光体ペーストの量や溝への付着状態に若干のばらつきが生じる等の蛍光体層の形成不良を防ぎ、セル毎に均質な蛍光体層を形成することができる。

【 0 0 8 7 】

なお、上記のように除電物質として界面活性剤やカーボン微粉末を用いた場合には、蛍光体ペーストに含まれている溶剤やバインダを除去する蛍光体焼成工程において除電物質も蒸発あるいは焼失されるので、焼成後の蛍光体層中には除電物質が残存しない。従って、蛍光体層中に除電物質が残存することによってPDPの駆動（発光動作）に支障が生じる可能性も無い。

【 0 0 8 8 】

ケイ酸亜鉛系蛍光体を上記各種混合物に分散する際には、例えば高速攪拌型のインペラー型の分散機、コロイドミル、ローラーミル、ボールミル、振動ボールミル、アトライタミル、遊星ボールミル、サンドミルなど媒体メディアを装置内で運動させてその衝突（crush）及び剪断力の両方により微粒化するもの、

又はカッターミル、ハンマーミル、ジェットミル等の乾式型分散機、超音波分散機、高圧ホモジナイザー等を用いることができる。

【0089】

上記のように調整した蛍光体ペーストを放電セル31に塗布又は充填する際には、スクリーン印刷法、フォトレジストフィルム法、インクジェット法など種々の方法で行うことができる。

【0090】

特に、インクジェット法は、隔壁30のピッチが狭く、放電セル31が微細に形成されている場合であっても、隔壁30間に低コストで容易に精度良く均一に蛍光体ペーストを塗布又は充填できるので好ましい。本発明においては、ケイ酸亜鉛系蛍光体粒子の平均粒径は、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ であるので、インクジェット法を適用してもノズルの目づまりや吐出不良、蛍光体粒子の沈殿が抑制され、精度良く均一に薄い蛍光体層を形成することができる。

【0091】

このような本発明に係るPDP1等のディスプレイは、本発明の製造方法により得た前記式(1)で示される緑色蛍光体を使用することにより、輝度が向上し、動画を滑らかに表示することができる。特に、視感度の高い緑色の蛍光体の発光強度が向上し、且つ、残光時間が短くなるので、白色輝度が向上するとともに、残光による残像や画像のちらつき等を防ぐことができる。

【0092】

また、本発明のケイ酸亜鉛系蛍光体は、平均粒径が小さいため、蛍光体層35G中に効率よく充填することができる。それにより、蛍光体層35を薄く構成することができる、放電空間を広くすることができる。さらに、蛍光体を励起する紫外線は、蛍光体粒子の表層部分までしか進入しないため、従来の固相合成法等により製造された平均粒径が $2 \sim 10 \mu\text{m}$ のものと比べると、蛍光体粒子の体積に対して、紫外線が進入する部分の体積の割合が増加するので、効率よく紫外線を受光して発光することができる。

【0093】

【実施例】

次に、本発明を実施例 1、2 を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれに何等限定されるものではない。

【0094】

〔実施例 1〕

本実施例では、種々の条件の下で、蛍光体 1-1 ～ 1-5 を製造し、得られた蛍光体について発光強度、残光時間について評価を行った。

まず、蛍光体 1-1 ～ 1-5 の製造について説明する。

【0095】

(1) 蛍光体 1-1 の製造

純水 300 g にゼラチン（平均分子量 20,000）15 g を添加したものを A 液とする。次に、硝酸亜鉛 6 水和物 41.95 g と硝酸マンガン 6 水和物 2.15 g と硝酸マグネシウム 6 水和物 0.38 g を純水 126.82 g に溶解して B 液を調製した。また、メタケイ酸ナトリウム (Na_2SiO_3) 9.15 g を純水 149.02 g に溶解して C 液を調製した。

【0096】

次に、A 液を攪拌しながら、ローラーポンプを使って B 液と C 液を 10 cc/min の添加速度で A 液中にダブルジェットで同時添加した。この時、A 液中の pH が 10 になるようにアンモニア水を適宜添加した。B 液、C 液の添加終了後、吸引濾過により固液分離を行いながら、純水を用いて十分に洗浄を行った。次いで、100℃、12 時間乾燥を行い、乾燥済み前駆体を得た。得られた前駆体を窒素 100% の雰囲気中で 1200℃、3 時間焼成して蛍光体 1-1 を得た。

【0097】

(2) 蛍光体 1-2 の製造

上記 (1) において、A 液を調製する際に、ゼラチン添加量を 30 g にし、A 液中に B 液と C 液とを添加する際の速度を、40 cc/min とした以外は、上記 (1) と同様の方法で蛍光体 1-2 を製造した。

【0098】

(3) 蛍光体 1-3 の製造

純水 200 g とエタノール 100 g の混合水溶液に、アンモニア水を添加して

pH 10 に調製したものを A 液とした。次に、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を 16.61 g と硝酸マンガン 6 水和物 2.15 g とを純水 84.56 g とエタノール 42.28 g とに溶解して B 液を調製した。そして、硝酸亜鉛 6 水和物 41.95 g と硝酸マグネシウム 6 水和物 0.38 g とを純水 126.88 g に溶解して C 液を調製した。

【0099】

次に、A 液を攪拌しながら、ローラーポンプを使って B 液 10 cc/min の添加速度で A 液中に添加した。その後、60℃ に加温して C 液を 50 cc/min の添加速度で A 液中に添加した。添加終了後、吸引濾過により固液分離を行いながら、純水を用いて十分に洗浄を行った。次いで、100℃、12 時間乾燥を行い、乾燥済み前駆体を得た。得られた前駆体を窒素 100% の雰囲気中で 1200℃、3 時間焼成して蛍光体 1-3 を得た。

【0100】

(5) 蛍光体 1-4 の製造

二酸化ケイ素（日本アエロジル株式会社製 AEROSIL 200、BET 比表面積 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ）4.51 g を純水 297.95 g に混合して A 液を調製した。次に、硝酸亜鉛 6 水和物 41.95 g と硝酸マンガン 6 水和物 2.15 g と硝酸マグネシウム 6 水和物 0.38 g とを純水 126.84 g に溶解して B 液を調製した。さらに、アンモニア水（28%）21.90 g を純水 125.67 g に溶解して C 液を調製した。

【0101】

次に、A 液を攪拌しながら、ローラーポンプを使って B 液と C 液を 10 cc/min の添加速度で A 液表面にダブルジェットで同時添加した。B 液、C 液の添加終了後、吸引濾過により固液分離を行いながら、純水を用いて十分に洗浄を行った。次いで、100℃、12 時間乾燥を行い、乾燥済み前駆体を得た。得られた前駆体を窒素 100% の雰囲気中で 1200℃、3 時間焼成して、蛍光体 1-4 を得た。

【0102】

(5) 蛍光体 1-5 の製造

コロイダルシリカ（クラリアント社製KLEBOSOL30R25、30wt %）15.02gを純水287.38gに混合してA液を調整する以外は、上記（4）の蛍光体1-4と同様にして蛍光体1-5を得た。

【0103】

〔比較例1〕

次に、比較例として用いる蛍光体の製造方法について説明する。

（1）比較例1-1の製造

まず、純水300gのみを秤量したものをA液とした。次に、硝酸亜鉛6水和物42.39gと硝酸マンガン6水和物2.15gを純水126.84gに溶解してB液を調製した。そして、メタ珪酸ナトリウム9.15gを純水149.02gに溶解してC液を調製した。

【0104】

次に、A液を攪拌しながら、ローラーポンプを使ってB液とC液を10cc/minの添加速度でA液中にダブルジェットで同時添加した。B液とC液の添加終了後、吸引濾過により固液分離を行いながら、純水を用いて十分に洗浄を行った。次いで、100℃、12時間乾燥を行い、乾燥済み前駆体を得た。得られた前駆体を窒素100%の雰囲気中で1200℃、3時間焼成して蛍光体を得た。これを比較例1-1とした。

【0105】

（2）比較例1-2の製造

実施例の（1）において、硝酸亜鉛6水和物42.39gと硝酸マンガン6水和物2.15gを純水126.82gに溶解してB液を調製する以外は、実施例の（1）と同様にして蛍光体を製造し、比較例1-2とした。

【0106】

〔評価1〕

1. 平均粒径と発光強度

（1）平均粒径の測定

上記で得られた蛍光体1-1～1-5及び比較例1-1、1-2の蛍光体について、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて撮影した蛍光体粒子を無作為に10

0 0 固選択して平均粒径を求めた。

【 0 1 0 7 】

(2) 発光強度の評価

次に、上記の蛍光体 1-1～1-5 と、比較例 1-1、1-2 の蛍光体に 0.1～1.5 Pa の真空槽内でエキシマ 146 nm ランプ（ウシオ電機社製）を用いて紫外線を照射して、蛍光体から緑色光を発光させた。次に、得られた緑色光を検出器（MCPD-3000（大塚電子株式会社製））を用いてその強度を測定した。そして、発光のピーク強度を、比較例 1-1 で得た蛍光体を 100 とした相対値で求めた。得た結果を、平均粒径とともに表 1 に示す。

【表 1】

蛍光体	平均粒径 (μm)	相対発光強度
1-1	0.79	112
1-2	0.43	115
1-3	0.60	108
1-4	0.45	128
1-5	0.31	133
比較例 1-1	2.41	100
比較例 1-2	0.82	101

【 0 1 0 8 】

比較例 1-1、1-2 と、蛍光体 1-1～1-5 について比較すると、 Zn_2SiO_4 に、Mn とともに微量の Mg を付活させることにより、相対発光強度が高くなることが分かる。

さらに、蛍光体 1-4、1-5 については、比較例 1-1、1-2 に対して、相対発光強度を約 3 割も向上することができた。これは、シリカ母核法により前駆体を製造したためと考えられる。シリカ母核法により、二酸化ケイ素又はコロイダルシリカを純水に分散させた状態で、前駆体を形成することにより、0.45 μm、0.31 μm という極めて微粒のケイ酸亜鉛系蛍光体を得ることができ、発光強度のより高いケイ酸亜鉛系蛍光体を得ることができ、

【0109】

2. 残光時間の評価

次に、蛍光体 1-1～1-5 及び比較例 1-1、1-2 について残光時間を蛍光寿命測定器を用いて測定した。残光時間は、励起光を遮断した後の発光強度が、遮断直前の発光強度の $1/10$ になるまでの時間とし、比較例 1-1 で得た蛍光体を 100 とした相対値で表す。結果を平均粒径と併せて表 2 に示す。

【表 2】

蛍光体	平均粒径 (μm)	相対残光時間
1-1	0.79	94
1-2	0.43	89
1-3	0.60	92
1-4	0.45	74
1-5	0.31	69
比較例 1-1	2.41	100
比較例 1-2	0.82	99

【0110】

表 2 から明らかなように、比較例 1-1、1-2 と、蛍光体 1-1～1-5 について比較すると、 Zn_2SiO_4 に、Mn とともに微量の Mg を付活させることにより、相対残光時間が短くなることが分かる。また、蛍光体 1-2、1-4、1-5 に示すように、平均粒径を 0.50 以下にすると、より相対残光時間が短くなることが分かる。

さらに、蛍光体 1-4、1-5 は、比較例 1-1 に対して、約 3 割も残光時間を短くすることができた。これは上記と同様にシリカ母核法により前駆体を形成することにより、明確な理由は定かではないが、残光特性がさらに向上することが分かる。

【0111】

〔実施例 2〕

実施例 2 では、実施例 1 で製造した蛍光体 1-1～1-5 と、下記に示す方法

で青色発光蛍光体と、赤色発光蛍光体を製造し、これらの蛍光体を含む蛍光体層を備えたPDPを製造し、白色輝度について評価した。

まず、青色発光蛍光体と赤色発光蛍光体の製造方法について説明する。

【0112】

1. 蛍光体の製造

(1) 赤色発光蛍光体〔(Y, Gd)B₃O₃:Eu³⁺〕の製造

保護コロイドの存在下で反応晶析法により赤色発光蛍光体前駆体を形成した。

まず、純水300mlにゼラチン（平均分子量約1万5千）をその濃度が5重量%となるように溶解しA液とした。

また、硝酸イットリウム6水和物28.99gと、硝酸ガドリニウム15.77gと、硝酸ユウロピウム6水和物2.60gを純水に溶解して150mlに調整してB液とした。

さらに、ホウ酸7.20gを純水に溶解して150mlに調整してC液とした。

【0113】

次に、反応容器にA液を入れ温度を60℃に保ち、攪拌翼を用いて攪拌を行った。その状態で同じく60℃に保ったB液、C液をA液の入った反応容器下部ノズルより60ml/minの速度で等速添加を行った。添加後10分間熟成を行い、赤色発光前駆体を得た。その後赤色発光前駆体を濾過、乾燥（105℃、16時間）し、乾燥赤色発光蛍光体前駆体を得た。

さらに乾燥赤色発光蛍光体前駆体を1,200℃酸化条件下で2時間焼成して、平均粒径0.45μmの赤色発光蛍光体を得た。

【0114】

(2) 青色発光蛍光体(BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺)の製造

上記(1)と同様に、純水300mlにゼラチン（平均分子量約1万5千）をその濃度が5重量%となるように溶解し、A液とした。

また、硝酸バリウム4.70gと、硝酸ユウロピウム6水和物0.89gと、硝酸マグネシウム6水和物5.13gを純水295.22mlに溶解し、B液とした。

さらに、硝酸アルミニウム 9 水和物 7 5 . 0 3 g を純水 2 6 8 . 7 4 m l に溶解し、C 液とした。

上記の様に調整した A 液、B 液、C 液を上記の 1 (1) で示した方法と同様に反応晶析法により青色発光蛍光体前駆体を形成し、焼成等を行い、平均粒径 0 . 5 2 μ m の青色発光蛍光体 C を得た。

【 0 1 1 5 】

2. 蛍光体ペーストの調製

実施例 1 で製造した蛍光体 1 - 1 ~ 1 - 5 及び、上記 1 で製造した赤色発光蛍光体、青色発光蛍光体を用いて、それぞれ蛍光体ペーストを調整した。調整の際には、それぞれの蛍光体の固形分濃度が 4 0 質量%となるようにして、エチルセルロース、ポリオキシシレンアルキルエーテル、ターピネオール及びペンタジオールの 1 : 1 混合液と共にそれぞれ混合した。得られた各混合物を、後述する P D P のセル内に塗布する蛍光体ペースト 1 - 1 ~ 1 - 5、及び赤色発光蛍光体ペースト、青色発光蛍光体ペーストとした。

【 0 1 1 6 】

3. P D P の製造

(1) P D P 2 - 1 の製造

上記で調整した蛍光体ペースト 1 - 1 と、赤色発光蛍光体ペースト、青色発光蛍光体ペーストを用いて、以下のように図 1 に示す P D P を製造した。

【 0 1 1 7 】

まず、前面板 1 0 となるガラス基板上に、透明電極 1 1 a として透明電極を配置する。次に、Cr - Cu - Cr をスパッタリングし、フォトリソを行うことによりバス電極 1 1 b を透明電極 1 1 a 上に形成し、表示電極 1 1 とする。そして、前記表面ガラス基板 1 0 上に、表示電極 1 1 を覆うように低融点ガラスを印刷し、これを 5 0 0 ~ 6 0 0 $^{\circ}$ C で焼成することにより誘電体層 1 2 を形成する。さらに誘電体層 1 2 の上に、MgO を電子ビーム蒸着して保護膜 1 3 を形成する。

【 0 1 1 8 】

一方、背面板 2 0 上には、A g 厚膜を印刷し、これを焼成することにより、ア

ドレス電極 2 1 を形成する。そして、前記背面板 2 0 上で、且つ、アドレス電極 2 1 の両側方に隔壁 3 0 を形成する。隔壁 3 0 は、低融点ガラスをピッチ 0. 2 mm で印刷し、焼成することにより形成できる。さらに、前記隔壁 3 0 により区画された放電セル 3 1 の底面（アドレス電極 2 1 上）3 1 a と側面 3 0 a とに、上記蛍光体ペースト 1 - 1 と、赤色発光蛍光体ペースト、青色発光蛍光体ペーストを塗布又は充填する。このとき、一つの放電セル 3 1 につき、一色の蛍光体ペーストを用いる。その後、蛍光体ペーストを乾燥又は焼成して、ペースト中の有機成分を除去し、放電セル 3 1 R、3 1 G、3 1 B にそれぞれ発光色が異なる蛍光体層 3 5 R、3 5 G、3 5 B を形成する。

【0 1 1 9】

そして、前記電極 1 1、2 1 等が配置された前記前面板 1 0 と背面板 2 0 とを、それぞれの電極配置面が向き合うように位置合わせし、約 1 mm のギャップを保った状態で、その周辺をシールガラス（図示略）により封止する。そして、前記基板 1 0、2 0 間に、放電により紫外線を発生するキセノン（X e）と主放電ガスのネオン（N e）とを混合したガスを封入して気密密閉した後、エージングを行う。以上によって、PDP を製造し、PDP 1 - 1 とした。

【0 1 2 0】

（2）PDP 2 - 2 の製造

上記（1）において、蛍光体ペースト 1 - 1 の代わりに、上記 2 で調製した蛍光体ペースト 1 - 2 を用いる以外は、上記（1）の PDP 2 - 1 と同様にして、PDP 2 - 2 を製造した。

【0 1 2 1】

（3）PDP 2 - 3 の製造

上記（1）において、蛍光体ペースト 1 - 1 の代わりに、上記 2 で調製した蛍光体ペースト 1 - 3 を用いる以外は、上記（1）の PDP 2 - 1 と同様にして、PDP 2 - 3 を製造した。

【0 1 2 2】

（4）PDP 2 - 4 の製造

上記（1）において、蛍光体ペースト 1 - 1 の代わりに、上記 2 で調製した蛍

光体ペースト 1-4 を用いる以外は、上記 (1) の PDP 2-1 と同様にして、PDP 2-4 を製造した。

【0 1 2 3】

(5) PDP 2-5 の製造

上記 (1) において、蛍光体ペースト 1-1 の代わりに、上記 2 で調製した蛍光体ペースト 1-5 を用いる以外は、上記 (1) の PDP 2-1 と同様にして、PDP 2-5 を製造した。

【0 1 2 4】

〔比較例 2〕

1. PDP の製造

(1) 比較例 2-1 の製造

実施例 2 の 2 において、比較例 1 で製造した比較例 1-1 の蛍光体を用いた以外は、実施例 2 の 2 と同様にして蛍光体ペーストを調製し、この蛍光体ペーストを蛍光体ペースト 1-1 の代わりに用いた以外は、実施例 2 の 3 と同様にして PDP を製造し、比較例 2-1 とした。

【0 1 2 5】

(2) 比較例 2-2 の製造

実施例 2 の 2 において、比較例 1 で製造した比較例 1-2 の蛍光体を用いた以外は、実施例 2 の 2 と同様にして蛍光体ペーストを調製し、この蛍光体ペーストを蛍光体ペースト 1-1 の代わりに用いた以外は、実施例 2 の 3 と同様にして PDP を製造し、比較例 2-1 とした。

【0 1 2 6】

〔評価 2〕

上記で製造し PDP 2-1 ~ 2-5 および比較例 2-1、2-2 の PDP について、電極に同等維持電圧 (170 V の交流電圧) を印加したときの白色輝度を測定した。そして、比較例 2-1 の白色輝度を 100 とし、実施例 2-1 ~ 2-5 及び比較例 2-2 の相対値を求めた。この相対値により各 PDP の輝度を評価した。表 3 に結果を示す。

【表 3】

PDP	相対白色輝度
PDP2-1	107
PDP2-2	109
PDP2-3	107
PDP2-4	114
PDP2-5	118
比較例 2-1	100
比較例 2-2	103

【0 1 2 7】

表 3 に示すように、比較例 2 - 1、2 - 2 と、P D P 2 - 1 ~ 2 - 5 について比較すると、 Zn_2SiO_4 に、Mn とともに微量の Mg を付活させた蛍光体 1 - 1 ~ 1 - 5 を用いて、緑色発光蛍光体層 3 5 G を構成することにより、相対白色輝度も向上することが分かる。

また、P D P 2 - 4、2 - 5 では、比較例 1 - 1 に対して相対白色輝度が 1 5 % 前後向上した。これは、シリカ母核法により前駆体が形成された蛍光体 1 - 4、1 - 5 を用いて緑色発光蛍光体層 3 5 G を構成したためと考えられる。

【0 1 2 8】

【発明の効果】

本発明の蛍光体の製造方法によれば、ケイ酸亜鉛系蛍光体において、マンガンと共に微量のアルカリ土類金属を付活し、且つ、平均粒径を $1.0 \sim 0.01 \mu m$ とすることにより、発光強度を向上し、且つ、残光時間も短くすることができる。さらに、ケイ酸亜鉛系蛍光体の前駆体を液相合成法により製造することで、化学量論的に高純度で、組成の均一な蛍光体を得ることができる。

さらに、上記のように、本発明に係るマンガンとアルカリ土類金属とが付活されたケイ酸亜鉛系蛍光体は、発光強度が高く、残光時間も短いので、プラズマパネルディスプレイに使用すると、パネルの輝度が向上し、さらには動画等を滑らかに表示することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

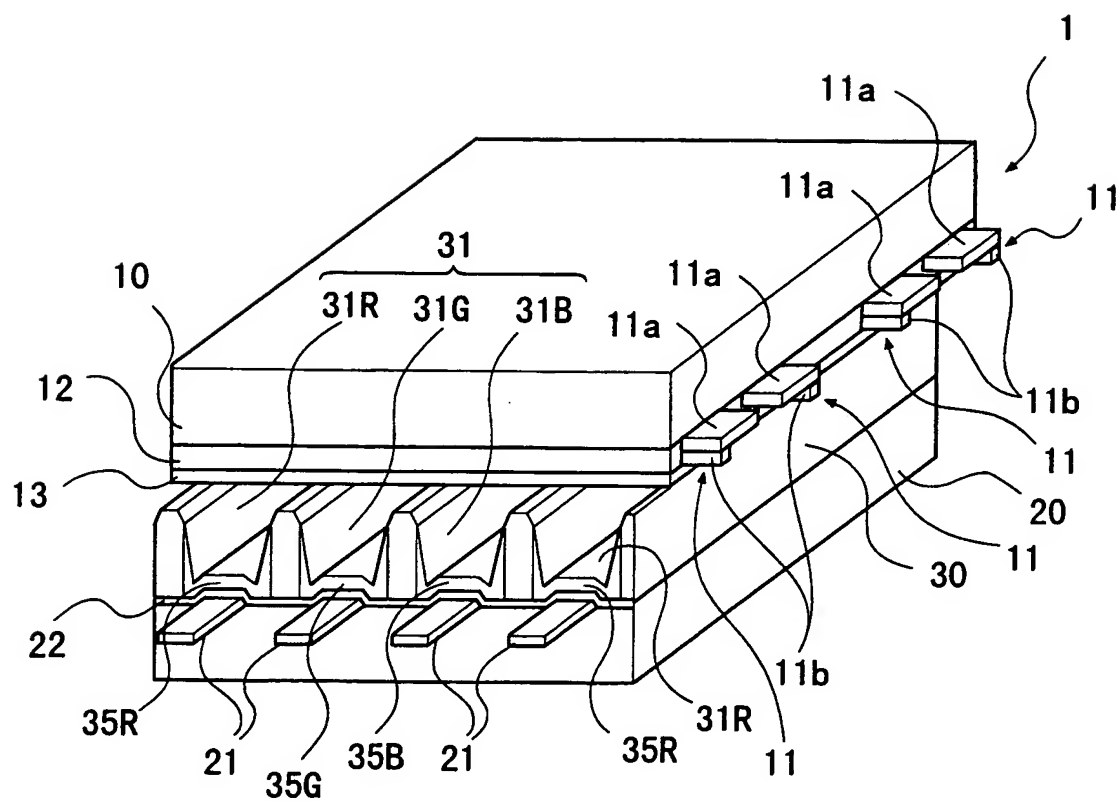
本発明に係るプラズマパネルディスプレイの一例を示した概略構成図である。

【符号の説明】

- 1 P D P
- 1 0、2 0 基板
- 3 0 隔壁
- 3 1 放電セル
- 3 5 G 蛍光体層

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ケイ酸亜鉛系蛍光体の発光強度を向上し、且つ、残光時間を短くする。

【解決手段】 ケイ酸亜鉛系蛍光体に、マンガンと共に少なくとも一種類のアルカリ土類金属元素を付活し、平均粒径を $1.0 \sim 0.01 \mu\text{m}$ とする。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001270]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

氏 名 コニカ株式会社